

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-116219

(43)Date of publication of application : 27.04.1999

(51)Int.Cl.

C01B 31/02  
C01B 3/00

(21)Application number : 09-282321

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO  
LTD  
JAPAN SCIENCE & TECHNOLOGY  
CORP

(22)Date of filing : 15.10.1997

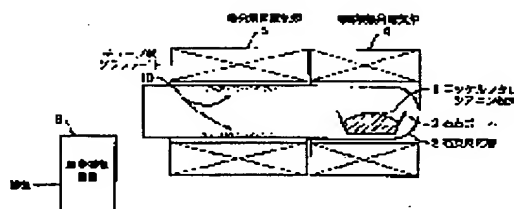
(72)Inventor : OKI YOSHIMASA  
TSUCHIYA SOJI  
TAO MOTOAKI

## (54) HYDROGEN OCCLUSION BODY AND ITS PRODUCTION

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lightweight hydrogen occlusion body capable of storing at a low pressure.

SOLUTION: A tubular graphite 10 formed by a chemical vapor growth method using an organic compound containing iron, nickel, cobalt or palladium or the alloy as a raw material is used as the hydrogen occlusion body. One end of the tubular graphite is closed with graphite and another end is capped with a separated metal. Since the inside part of the tubular graphite is divided into plural spaces by the separated metal fine particles, the tubular graphite having both end parts capped with the metal fine particles is obtained by crushing the tube.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

30.06.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-116219

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月27日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

C 0 1 B 31/02  
3/00

識別記号

1 0 1

F I

C 0 1 B 31/02  
3/00

1 0 1 Z  
A

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平9-282321

(22) 出願日 平成9年(1997)10月15日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社  
大阪府門真市大字門真1006番地

(71) 出願人 396020800

科学技術振興事業団  
埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(72) 発明者 大 木 芳 正

神奈川県川崎市多摩区東三田3丁目10番1  
号 松下技研株式会社内

(72) 発明者 土 屋 宗 次

神奈川県川崎市多摩区東三田3丁目10番1  
号 松下技研株式会社内

(74) 代理人 弁理士 蔵合 正博

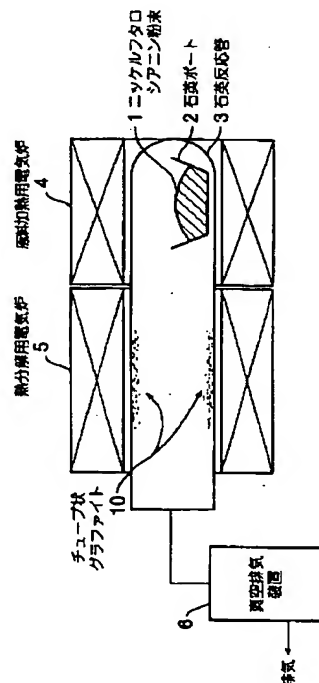
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素貯蔵体とその製法

(57) 【要約】

【課題】 軽量かつ低圧力で貯蔵が可能な水素吸蔵体とその製法を提供する。

【解決手段】 鉄、ニッケル、コバルトまたはパラジウム、またはその合金を含んだ有機化合物を原料とした化学的气相成長法によって生成したチューブ状グラファイトを水素吸蔵体として用いる。チューブ状グラファイトの一端はグラファイトによって閉じられ、他端は遊離した金属により蓋をされている。チューブ状グラファイトの内部は、遊離した金属微粒子により複数の空間に仕切られているので、チューブを粉砕することで両端部が金属微粒子により蓋をされたチューブ状グラファイトを得ることができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 微細なチューブ状グラファイトであって、そのチューブの両端が金属で閉じられているか、または片側が金属で他の片側がグラファイトによって閉じられた内部空間を有する水素貯蔵体。

【請求項2】 内部空間が、金属の微粒子によって複数の空間に仕切られていることを特徴とする請求項1記載の水素貯蔵体。

【請求項3】 内部空間が、直径が0.2nm以上100nm以下で、長さが100nm以上100μm以下であることを特徴とする請求項1または2記載の水素貯蔵体。

【請求項4】 金属が、ニッケル、コバルト、鉄、パラジウムまたはこれら金属の合金であることを特徴とする請求項1または2または3記載の水素貯蔵体。

【請求項5】 金属を含む有機化合物を原料とし、化学的気相成長法によって、両端が金属で閉じられているか、または片側が金属で他の片側がグラファイトで閉じられた微細なチューブ状グラファイトからなる水素貯蔵体を製造するための製法。

【請求項6】 ニッケル、コバルト、鉄およびパラジウムの中から選ばれた1つまたは複数の金属を含む有機化合物を、蒸気として550℃から950℃の間の選ばれた温度で熱分解反応させることにより、両端が金属で閉じられているか、または片側が金属で他の片側がグラファイトで閉じられた微細なチューブ状グラファイトからなる水素貯蔵体を製造するための製法。

【請求項7】 金属を含む有機化合物の熱分解反応を真空中において行うことを特徴とする請求項5または6記載の水素貯蔵体を製造するための製法。

【請求項8】 生成したチューブ状グラファイトをさらに機械的に砕くことを特徴とする請求項5または6または7記載の水素貯蔵体を製造するための製法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、水素ガスを貯蔵するための材料、特に軽量な材料である炭素を主とした複合物質からなる水素貯蔵体とその製法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 水素ガスは、燃やしても水蒸気になるだけで、酸化窒素や炭酸ガス等の有害あるいは温室効果を持つような物質を生成しないことから、クリーンエネルギーのホープとされている。また、電気エネルギーは、貯蔵が大変難しいことから、夜間等の大量の余剰電気エネルギーを使って水の電気分解を行い、水素の形でエネルギーを貯蔵することが行われている。このように、水素ガスは、エネルギーサイクルの中で重要な位置を占める物質として大きな期待がかけられている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、このよ

うな水素ガスを貯蔵するためにはいま一段の工夫が必要である。従来の水素ガスの貯蔵には、水素を丈夫な金属容器中に例えば150気圧といった高圧をかけて詰め込む方法と、マイナス260℃以下の低温にして液体状態にして貯蔵する方法とが多く用いられてきている。このうち高圧にして貯蔵する方法は、丈夫な容器が必要なため、必然的に重い金属容器を使わざるを得ず、そのため運搬には大変不便であるが、低温装置がいらないことから現在殆どこの方法で運搬・供給が行われている。一方、低温で液化して貯蔵する方法は、内部を十分断熱できる容器と冷却のための大がかりな装置が必要であるため、持ち運びや移動が極めて困難である。

【0004】 圧力のことを考えるならば、最近研究が進んでいる水素吸蔵合金によって圧力を高くすることなく、水素ガスを貯蔵することができるが、水素吸蔵合金自体、鉄や遷移金属からなる、かなり重い合金であって、圧力が低くなったからといって全体で軽くなるとは言えない。安全にかつ軽量な水素貯蔵法が開発されれば、水素燃料自動車など大きな技術的飛躍が期待できる。

【0005】 本発明は、このような従来の課題を解決するものであり、できるだけ大量の水素ガスを、軽量で運搬しやすく、かつ低圧力で貯蔵することのできる水素貯蔵体とその製法を提供することを目的とする。圧力が高くなければ、容器の強度を小さくすることができ、結果として軽量な容器が使用できることになる。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 この目的を達成するために、本発明は、炭素原子の6員環が網状につながったグラファイトシートが円筒状に巻いてでき、端部が5員環によりまたは金属微粒子により閉じられた微細なチューブ状の物質を水素貯蔵体として用いるものである。近年では、グラファイトナノチューブと呼ばれる物質が、炭素を電極としたアーク放電等で形成されることが知られている。この物質はグラファイトのシートが円筒状に丸まって閉じた形をしており、その両端が、炭素原子5員環を含む構造によって閉じられた籠状分子である。生成過程でこの籠の中に金属微粒子を取り込んだものも実際に見いだされている。すなわち籠の中の空間は容器となりうるということが分かる。さらに最近では、籠の中にアルゴンガスを閉じこめたという結果が報告されている(サイエンス277巻1997年8月15日号933ページ)。このようなグラファイトチューブの少なくとも一端を水素の通りやすい物質で閉じてやれば、可逆的にチューブ内に水素を閉じこめることができる。そのための蓋として用いる物質として、鉄、コバルト、ニッケル、パラジウムまたはその合金が用いられる。このような金属で端を閉じたグラファイトチューブを作るためには化学的気相成長法が適している。

## 【0007】

【発明の実施の形態】本発明の請求項1に記載の発明は、微細なチューブ状グラファイトであって、そのチューブの両端が金属で閉じられているか、または片側が金属で他の片側がグラファイトによって閉じられた内部空間を有する水素貯蔵体であり、大量の水素ガスを、軽量で運搬しやすく、かつ低圧力で貯蔵することができる。

【0008】本発明の請求項2に記載の発明は、内部空間が、金属の微粒子によって複数の空間に仕切られていることを特徴とする請求項1記載の水素貯蔵体であり、大量の水素ガスを、軽量で運搬しやすく、かつ低圧力で貯蔵することができる。

【0009】本発明の請求項3に記載の発明は、内部空間が、直径が0.2nm以上100nm以下で、長さが100nm以上100μm以下であることを特徴とする請求項1または2記載の水素貯蔵体であり、できるだけ大量の水素ガスを、軽量で運搬しやすく、かつ比較的低い圧力で貯蔵することができる。

【0010】本発明の請求項4に記載の発明は、金属が、ニッケル、コバルト、鉄、パラジウムまたはこれらの合金であることを特徴とする請求項1または2または3記載の水素貯蔵体であり、水素が比較的通りやすく、かつチューブを構成している炭素と強固に固着してチューブの蓋として機能することができる。

【0011】本発明の請求項5に記載の発明は、金属を含む有機化合物を原料とし、化学的気相成長法（気相堆積法）によって、両端が金属で閉じられているか、または片側が金属で他の片側がグラファイトで閉じられた微細なチューブ状グラファイトからなる水素貯蔵体を製造するための製法であり、両端が閉じられた微細なチューブ状グラファイトを比較的容易に製造することができる。

【0012】本発明の請求項6に記載の発明は、ニッケル、コバルト、鉄およびパラジウムの中から選ばれた1つまたは複数の金属を含む有機化合物を、蒸気として550℃から950℃の間の選ばれた温度で熱分解反応させることにより、両端が金属で閉じられているか、または片側が金属で他の片側がグラファイトで閉じられた微細なチューブ状グラファイトからなる水素貯蔵体を製造するための製法であり、金属を含む有機化合物の熱分解反応を効率的に行うことができ、両端が閉じられた微細なチューブ状グラファイトを比較的容易に製造することができる。

【0013】本発明の請求項7に記載の発明は、金属を含む有機化合物の熱分解反応を真空中において行うことを特徴とする請求項5または6記載の水素貯蔵体を製造するための製法であり、金属を含む有機化合物の熱分解反応を簡便に効率的に行うことができ、両端が閉じられた微細なチューブ状グラファイトを比較的容易に製造することができる。

【0014】本発明の請求項8に記載の発明は、生成し

たチューブ状グラファイトをさらに機械的に砕くことを特徴とする請求項5または6または7記載の水素貯蔵体を製造するための製法であり、チューブ状グラファイトの内部が複数の空間に仕切られている場合に、1本のチューブ状グラファイトを機械的に砕くことにより、両端が閉じられた複数の微細なチューブ状グラファイトを製造することができる。

【0015】以下、本発明の実施の形態を図面を参照して説明する。

【0016】（実施の形態1）図1は本発明の水素貯蔵体の製造方法を示す模式図である。図1において、まず原料であるニッケルフタロシアニン粉末1を石英ポート2に入れ、これを一端を閉じた十分長い石英反応管3の中に収容する。この石英反応管3の他方の端を封板により封じてそこに真空排気装置6を取り付け、石英反応管3の内部を真空にする。次に、石英反応管3の内部を真空引きしながら、原料加熱用電気炉4および熱分解用電気炉5によって石英反応管3を加熱する。まず、石英反応管3の中央部を熱分解用電気炉5によって800℃まで加熱し、この温度が安定した後、原料加熱用電気炉4により原料のニッケルフタロシアニン1を400℃に加熱する。原料が加熱されると、蒸気となって石英反応管3の中央に拡散していく。石英反応管3の中央部は、熱分解用電気炉5により800℃に加熱されて十分高い温度になっているので、原料の蒸気は熱分解を始める。この熱分解の詳細な過程は明確ではないが、金属（この場合にはニッケル）が遊離し微粒子を作る。このニッケル微粒子は、炭素がチューブ状グラファイトとなる触媒の役割をする。1時間の反応で直径が0.3μm、長さ100μm程度のファイバ状のものが石英反応管3の内壁に成長堆積した。この物質は、ラマン散乱測定、エックス線回折測定、電子顕微鏡観察などの方法で調べたところ、ニッケル微粒子を内包したチューブ状グラファイト10であることが分かった。

【0017】図2はこのようにして生成されたチューブ状グラファイト10の断面構造を模式的に示している。図2において、11は一端が閉じられた多層に積層されたグラファイトシートである。12はニッケル微粒子で、12aは生成したチューブ状グラファイトの根元にある円錐状のもので、この微粒子がチューブの他端の蓋になっている。12bはチューブ状グラファイトの中間に内包されたもので、実際の形は所々くびれた棒状ないしは楕円体状であり、このような複数の微粒子が点在してチューブ内部を複数の空間に仕切っている。

【0018】このようにして生成されたチューブ状グラファイトを集め、水素吸蔵量測定装置を用いて実際に水素がチューブ内に入るかどうかを調べた。その結果、室温でははっきりしないが、200℃では水素が吸蔵されることが分かった。すなわち体積の分かった容器中で試料を200℃で10気圧の水素雰囲気中で1000秒保持

した後、圧力を保ったまま室温まで温度を下げた。次いで雰囲気の水素を排気し、容器を真空に封じて温度を200℃に上げたところ、容器内の圧力が上昇した。この気体は質量分析から水素であることが知られた。容器自体からの気体放出はほとんどないことから、この圧力上昇はチューブ状グラファイトの中から出てきたものとしか考えられない。容器の圧力上昇から推定したチューブ状グラファイトの中に閉じこめられた水素の圧力は約3気圧相当と見積もられた。

【0019】以上のように、本実施の形態1によれば、原料としてニッケルフタロシアニン粉末を用い、真空雰囲気中において加熱蒸発させて、800℃で熱分解反応させて、一端がグラファイトで閉じられ、他端がニッケルで閉じられたチューブ状グラファイトからなる水素貯蔵体を製造することができる。

【0020】なお、チューブ状グラファイトの構造は、内部空間が、直径が0.2nm以上100nm以下で、長さが100nm以上100μm以下の範囲が良好な水素貯蔵効果が得られた。

【0021】（実施の形態2）実施の形態1に準じて各種の金属を含む有機化合物を用いて、チューブ状グラファイトの生成を試みた結果、ニッケルの他、鉄、コバルトおよびパラジウムの有機化合物を用いたときにチューブ状グラファイトの生成が見られた。これら金属の熱分解反応温度は、550℃から950℃の間で、より好ましくは、鉄では550℃から750℃、ニッケルでは600℃から850℃、コバルトでは650℃から950℃、パラジウムでは600℃から900℃の選ばれた温度の領域で分解反応させることによりチューブ状グラファイトを生成することができる。この反応の際の雰囲気は真空、不活性ガスまたは還元性のガスのいずれでも可能であるが、真空が簡便であり好ましい。

【0022】これらの物質を用いて水素吸蔵の効果を調べたところ、いずれにおいてもニッケルと同様に水素吸蔵効果が観測されたが、コバルトではその量が少なく、また吸蔵が観測される温度が高いことが分かった。一方、パラジウムでは吸蔵量も多く、また吸蔵が観測される温度も低いことが分かった。パラジウムとニッケルの有機物を混合して用いた場合、合金微粒子を含んだチューブ状グラファイトが生成され、これは吸蔵特性がニッケル、パラジウムそれぞれ単独の場合の中間的な性質を

示した。すなわち合金でも可能なことを示している。

【0023】（実施の形態3）実施の形態1に示した方法によって生成したチューブ状グラファイトを乳鉢で軽く粉碎した後、同じく実施の形態1で行ったと同様にして水素吸蔵の測定を行った。その結果、推定された吸蔵量は約3気圧程度とほぼ同様であったが、吸蔵に要する時間は600秒程度であった。これは、途中で複数のニッケル微粒子が点在する長いチューブでは、内部全体に水素が吸蔵されるには何箇所かの金属を通り抜ける必要があるため、平衡圧力に至るまでの時間が長くなるのに対して、粉碎によって短くなったチューブでは、水素が通り抜けなければならない金属微粒子の数が少なくなったためである。すなわち、生成したチューブ状グラファイトをさらに機械的に砕くことによって、最初1本のチューブであったものをいくつかに分割することができ、中間に金属微粒子を内包したチューブが、あたかも両端に金属の蓋をもったチューブのようになる。これによって水素の吸蔵速度を大きくすることができる。

【0024】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、炭素という軽量な材料を用い、一端が金属で他端がグラファイトで閉じられた、または両端が金属で閉じられた微細なチューブ状グラファイトを水素吸蔵体として利用するので、水素の貯蔵・運搬・供給に便利なシステム構築が可能となるとともに、水素利用の応用範囲を広げることにより大きく寄与することができる。

【図面の簡単な説明】

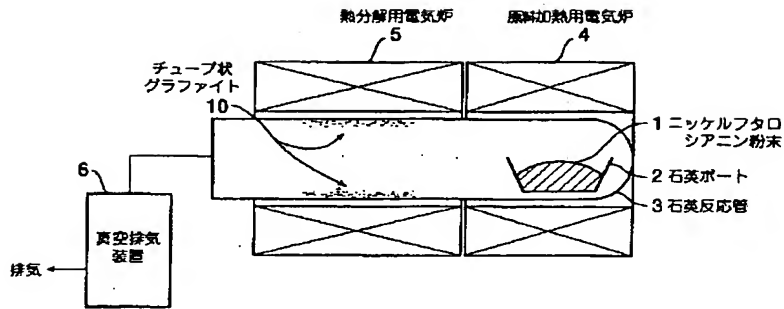
【図1】本発明の実施の形態における水素吸蔵体の製造方法を示す模式図

【図2】本発明の実施の形態における水素吸蔵体の断面模式図

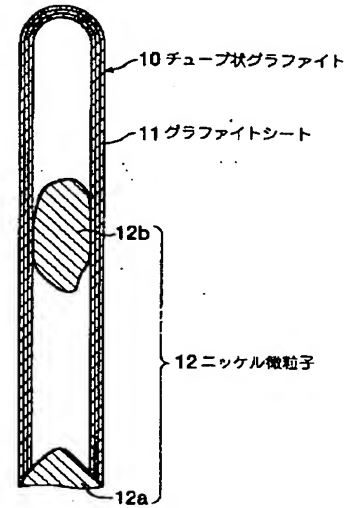
【符号の説明】

- 1 ニッケルフタロシアニン（原料）
- 2 石英ボート
- 3 石英反応管
- 4 原料加熱用電気炉
- 5 熱分解用電気炉
- 6 真空排気装置
- 10 チューブ状グラファイト
- 11 グラファイトシート
- 12 ニッケル（金属）微粒子

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 田 尾 本 昭  
 神奈川県川崎市多摩区東三田3丁目10番1  
 号 松下技研株式会社内